

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Jae-young CHOI et al.

Group Art Unit: Unassigned

Application No.: Unassigned

Examiner: Unassigned

Filing Date: February 19, 2004

Confirmation No.: Unassigned

Title: A METHOD OF COATING THE SURFACE OF AN INORGANIC POWDER AND A COATED
INORGANIC POWDER MANUFACTURED USING THE SAME

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Korea

Patent Application No(s): 2003-10415

Filed: February 19, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

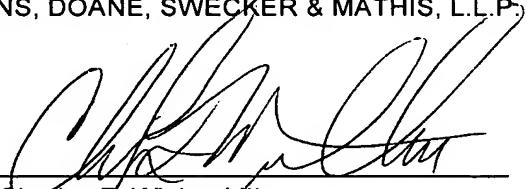
Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

Date: February 19, 2004

By



Charles F. Wieland III
Registration No. 33,096



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0010415
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 02월 19일
Date of Application FEB 19, 2003

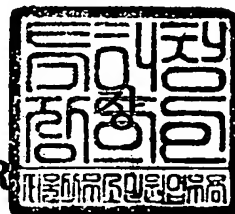
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 04 월 26 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0013
【제출일자】	2003.02.19
【국제특허분류】	C04B
【발명의 명칭】	무기 분말의 코팅방법 및 이에 의하여 제조된 코팅된 무기 입자
【발명의 영문명칭】	Method for coating surface of inorganic powder and coated inorganic powder manufactured using the same
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2003-003435-0
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2003-003436-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최재영
【성명의 영문표기】	CHOI, Jae Young
【주민등록번호】	701011-1812915
【우편번호】	442-739
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을주공1단지아파트 155동 802호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이종훈
【성명의 영문표기】	LEE, Jong Heun
【주민등록번호】	651027-1110710

【우편번호】	427-800
【주소】	경기도 과천시 별양동 6번지 주공5단지아파트 501동 1106호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍성현
【성명의 영문표기】	HONG, Seong Hyeon
【주민등록번호】	660120-1452435
【우편번호】	138-802
【주소】	서울특별시 송파구 가락동 95-1 가락금호아파트 102동 70호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	12 면 12,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	18 항 685,000 원
【합계】	726,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

(a) 알콜 용해성 금속염의 알콜 용액 및 아민 화합물의 알콜 용액을 제공하는 단계; 및 (b) 무기 분말을, 물, 상기 알콜 용해성 금속염의 알콜 용액 및 상기 아민 화합물의 알콜 용액과 혼합하고 교반함으로써, 상기 알콜 용해성 금속염으로부터 생성된 금속 수산화물로 상기 무기 분말의 표면을 코팅하는 단계를 포함하는 무기 분말의 코팅 방법이 개시된다. 이어서 무기분말을 열처리하면 금속 수산화물 코팅은 금속 산화물 코팅으로 전환된다. 이 방법에 의하여 제조된 금속 산화물 코팅 무기 분말은 무기 분말들이 서로 응집되지 않는 상태로 독립적으로 존재하고, 또한 금속 산화물 코팅은 무기 분말의 표면에만 균일한 두께의 코팅으로서 존재할 뿐 무기 분말의 사이에 클러스터링 (clustering)되어 있지 않는다. 따라서, 본원 발명에 따른 제조된 티타늄 산화물 코팅 니켈 입자를 이용하여 니켈 전극층을 형성하면 MLCC의 품질 및 수율을 향상시킬 수 있다.

【대표도】

도 4

【명세서】

【발명의 명칭】

무기 분말의 코팅방법 및 이에 의하여 제조된 코팅된 무기입자(Method for coating surface of inorganic powder and coated inorganic powder manufactured using the same)

【도면의 간단한 설명】

도 1은 Ni-MLCC 제조 프로세스 도중에 형성되는 BaTiO_3 분말 유전체층(100)과 Ni 분말 전극층 패턴(200)을 모식적으로 도시한 평면도이다.

도 2는 종래의 졸-겔 코팅법에 따라 티타늄 산화물로 코팅된 Ni 분말의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 3은 도 2의 종래의 졸-겔 코팅법에 의하여 티타늄 수산화물로 코팅된 Ni 분말의 SEM 사진이다.

도 4는 본 발명의 일 태양에 따른 금속 산화물로 코팅된 무기 분말의 코팅방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 Ni 분말의 중량을 기준으로 약 19중량%의 티타늄 수산화물(titanium hydroxide)로 코팅된 Ni 분말의 SEM 사진이다.

도 6은 상기 약 19중량%의 티타늄 수산화물로 코팅된 Ni 분말을 공기중에서 약 300℃에서 열처리함으로써 얻은 TiO_2 로 코팅된 Ni 분말의 SEM 사진이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<7> 본 발명은 무기 분말의 코팅방법 및 이에 의하여 제조된 코팅된 무기 분말에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 적층 세라믹 콘덴서의 전극층 제조에 사용되는 무기 분말 또는 리튬 전지의 활물질로서 사용되는 무기분말 등의 표면을 균일하게 코팅할 수 있는 무기 분말의 코팅방법 및 이에 의하여 제조된 코팅된 무기 분말에 관한 것이다.

<8> 적층 세라믹 콘덴서(이하, MLCC(Multi Layer Ceramic Capacitor)라고 칭함)는 니켈 또는 구리 등으로 이루어진 박막 금속 전극층의 사이에 BaTiO_3 세라믹 박막 유전체층이 삽입된 구조로 된 콘덴서가 복수개 적층되어 있는 것이다. MLCC는 작은 부피로 큰 용량을 얻을 수 있기 때문에 컴퓨터 및 이동통신기기 등 소형 전자기기에 널리 사용되고 있다.

<9> 종래로부터 상기 금속 전극층으로 사용되는 Ag-Pd 합금은 공기 중에서 소결될 수 있지만 전극 제조 코스트가 고가라는 단점이 있었다. 따라서 1990년대 후반 MLCC의 가격을 낮추기 위해 Ag-Pd 합금이 Ni 금속으로 변경되었고, Ni 금속의 산화를 방지하기 위해 환원성 분위기에서 소성하는 Ni-MLCC 기술이 도입되었다.

<10> 도 1은 Ni-MLCC 제조 프로세스 도중에 형성되는 BaTiO_3 분말 유전체층(100)과 Ni 분말 전극층 패턴(200)을 모식적으로 도시한 평면도이다.

<11> 도 1을 참조하여 Ni-MLCC의 통상적인 제조 프로세스를 설명한다. 먼저, PET 필름과 같은 기재(미도시)상에 BaTiO_3 분말 분산액을 코팅하여 BaTiO_3 분말 유전체층(100)이 형

성된다. 이어서 BaTiO_3 분말 유전체층상에 스크린 프린팅 방법에 의하여 Ni 분말 분산액을 스크린 프린팅하여 복수개의 Ni 분말 전극층 패턴(200)이 형성된다. 이와 같은 BaTiO_3 분말 유전체층(100) 형성 공정 및 Ni 분말 전극층 패턴(200) 형성 공정을 반복하면, 소정의 수의 BaTiO_3 분말 유전체층(100) 및 Ni 분말 전극층 패턴(200)이 적층된다. 이어서, 커팅라인(300)을 따라 상기 적층체가 커팅되고, 이 적층체가 소결되면, BaTiO_3 분말 유전체층(100) 및 Ni 분말 전극층 패턴(200)이 각각 BaTiO_3 모노레이어 유전체층 및 Ni 모노레이어 전극층 패턴으로 전환되어 Ni-MLCC 제조가 완성된다.

<12> 그런데, 소결 공정이 진행되기 전의 Ni 분말 전극층 패턴(200)은 유기 비히클(organic vehicle)을 많이 포함하고 있어서 Ni 분말의 충전밀도가 비교적 작기 때문에, 소결시 Ni 분말 전극층 패턴(200)은 BaTiO_3 분말 유전체층(100)에 비해 수축이 많이 일어난다.

<13> 또한, Ni 분말의 소결온도는 약 600°C 이고, BaTiO_3 분말의 소결온도는 약 $1250 \sim 1300^\circ\text{C}$ 로서, Ni 분말은 약 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 본격적인 수축이 일어나기 시작하는데 반하여, BaTiO_3 분말은 약 1100°C 이상의 온도에서 본격적으로 수축이 일어나기 시작한다. 따라서, 상기 적층체가 소결될 때, 약 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 Ni 분말 전극층 패턴(200)의 Ni 분말은 먼저 수축되기 시작하지만, BaTiO_3 분말 유전체층(100)의 BaTiO_3 분말은 상기 온도 범위에서 실질적으로 수축되지 않는다.

<14> 이와 같은 BaTiO_3 분말 유전체층(100)과 Ni 분말 전극층 패턴(200)의 수축율차이 및 수축온도 범위의 차이 때문에 상기 두 층사이에는 강한 수축응력이 발생한다. 이 수축응력 때문에 전극의 연결성이 저하되거나 Ni 전극층과 BaTiO_3 유전체층의 층간 분리(delamination)이 일어나는 심각한 문제점이 발생한다.

<15> 따라서, 이러한 전극 연결성 저하, 층간 분리의 문제점을 해결하기 위한 다수의 해결책이 제시되어 왔다. 그러한 해결책의 하나로서 Ni 분말 전극층 패턴(200)에 있어서 Ni 분말들 사이의 공극에 BaTiO_3 분말을 포함시켜서 Ni 분말 전극층 패턴(200)의 수축율을 감소시키는 방법이 있다. 그러나, 이 방법은 성공적이지 못하다. 왜냐하면, Ni 분말의 접촉을 방지하여 Ni 분말의 소결이 쉽게 일어나지 않도록 유전체 분말이 Ni 분말의 모든 표면을 코팅하지 않고 있기 때문에 소결시 열수축율 차이가 크게 개선되지 않기 때문이다.

<16> 다른 해결책으로서는 금속 산화물로 코팅되어 수축개시온도가 BaTiO_3 분말의 수축개시온도에 근접된, 금속 산화물 코팅 Ni 분말을 이용하여 Ni 분말 전극층 패턴(200)을 형성함으로써 Ni 분말 전극층 패턴(200)의 열수축율을 감소시키는 방법이 있다. Ni 분말에 코팅되는 금속 산화물로서는 MgO , SiO_2 , TiO_2 , BaTiO_3 , 희토류산화물 등을 들 수 있다. 이러한 금속 산화물은 분무 열분해법 또는 미국 특허 US 6,268,054호에 기재된 것과 같은 졸-겔 코팅법을 통하여 니켈 분말상에 코팅될 수 있다.

<17> 분무 열분해법은 코팅층을 형성할 수 있는 열분해성 화합물 및 Ni 분말을 포함하는 용액을 가열관에 분무한 후, 상기 열분해성 화합물을 열분해하여 금속 산화물이 표면에 코팅된 Ni 분말을 제조하는 방법이다. 그러나 이 방법의 경우, Ni 분말 표면 뿐만 아니라 불필요하게 Ni 분말 내부에도 금속 산화물이 형성되기 때문에 재료의 낭비가 심하고, 공정비용 또한 비싸다.

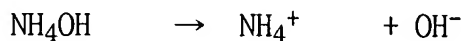
<18> 졸-겔 코팅법은 코팅 재료를 물에 용해한 후, Ni 분말을 투입하여 용액내에서 졸-겔 반응을 통하여 코팅 재료를 물리/화학적으로 Ni 분말의 표면에 코팅시키는 방법이다. 이 방법에서, 코팅된 Ni 분말은 여과, 건조된 후 열처리되어 코팅층은 결정화된다. 졸-

겔법은 금속 산화물 코팅층의 부착력이 강한 Ni 분말을 얻을 수 있으며, 또한 대량으로 코팅된 Ni 분말을 얻기 용이하여 경제적이다.

<19> 도 2는 상기 종래의 졸-겔 코팅법에 따라 티타늄 산화물로 코팅된 Ni 분말의 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

<20> 도 2를 참조하면, Ni 분말이 물에 분산된 수성 Ni 슬러리(1)는 TiCl_4 수용액 및 NH_4OH 수용액과 혼합된 후 교반된다. TiCl_4 는 하기 반응식 1의 산-염기 반응에 의하여 생성된 수산기와 반응하여 티타늄 수산화물(티타늄 하이드록사이드) $\text{Ti}(\text{OH})_x$ 로 되어 침전된다.

<21> 【반응식 1】



<22> 이 티타늄 수산화물은 Ni 분말의 표면에 침착되어 코팅(3)된다. 티타늄 수산화물로 코팅된 Ni 분말은 이어서 알콜을 이용하여 세척(5)된다. 알콜 세척 공정은 불순물을 제거하고, 코팅층 표면의 티타늄 수산화물 $\text{Ti}(\text{OH})_x$ 의 수산기를 알콕시기로 전환시켜 후속 건조공정중에서 수산기 사이의 축합반응에 의하여 발생하는 Ni 분말의 응집을 감소시키기 위한 것이다. 이어서, 코팅된 Ni 분말은 건조(7)된다. 건조가 완료되면, 상기 Ni 분말은 산화성 분위기중에서 약 400 ~ 500℃의 온도에서 열처리(9)된다. 이 열처리과정에서, 티타늄 수산화물은 티타늄 산화물(TiO_2)로 전환됨으로써, 티타늄 산화물로 표면이 코팅된 Ni 분말의 제조가 완성된다.

<23> 그러나, 상기 종래의 졸-겔 코팅법은 물을 코팅 매체로 사용하기 때문에 발생하는 다음의 몇가지 문제점을 갖고 있다. 즉,

- <24> (1) 코팅된 Ni 분말의 일부는 자신들끼리 서로 응집되어 있다. 이는 Ni 분말 표면에 코팅된 티타늄 수산화물의 수산기가 다른 Ni 분말 표면에 코팅된 티타늄 수산화물의 수산기와 서로 축합반응하여 Ti-O-Ti 결합을 통하여 서로 연결되기 때문이다.
- <25> (2) 티타늄 산화물 코팅의 일부는 Ni 분말의 표면에 존재하는 것이 아니라 Ni 입자의 사이에 클러스터링(clustering)되어 Ni 분말의 표면에 코팅되지 않은 상태로 존재할 수 있다. 또한, Ni 분말의 일부는 그 표면의 일부분이 티타늄 산화물로 코팅되지 않아서 Ni이 표면에 노출되어 있을 수 있다.
- <26> 이는 코팅 매체로서 다량의 물을 사용하기 때문에 상기 산-염기 반응에 의하여 짧은 시간동안에 생성된 다량의 수산기가 TiCl_4 와 반응하여 짧은 시간동안에 다량의 티타늄 수산화물 침전물을 생성하기 때문이다. 이 경우, 티타늄 수산화물 침전물의 일부는 Ni 분말과 충돌하여 그 표면에 코팅되기 전에 수 매체(water medium)내에서 안정화되어 자신들끼리 클러스터링된다. 또한, Ni 분말의 일부는 그 표면의 일부분이 티타늄 산화물로 코팅되지 않을 수 있다.
- <27> 도 3은 도 2의 종래의 졸-겔 코팅법에 의하여 얻어진 티타늄 수산화물로 코팅된 Ni 분말의 SEM 사진이다. 도 3을 참조하면, 구상의 코팅된 Ni 분말의 사이에 티타늄 수산화물 응집체가 생성되어 있으며, Ni 분말의 일부는 표면의 일부분이 티타늄 수산화물로 코팅되지 않고 노출되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 티타늄 수산화물 응집체는 코팅의 결정화를 위하여 열처리하는 과정에서도 그대로 유지되어 코팅의 결정화가 진행될 수록 응집체의 응집강도는 증가한다.
- <28> MLCC의 제조에 있어서, 상기 종래의 졸-겔 코팅법에 의하여 제조된 코팅된 Ni 분말을 이용하여 Ni 전극층을 형성하면 다음과 같은 문제점이 발생한다. 즉,

- <29> (1) 소결시 Ni 전극의 굽어짐 현상이 증가한다. 이는 응집된 Ni 분말을 이용하여 Ni 전극층을 형성하면 니켈 전극층 표면의 조도가 증가하고, 이에 따라 Ni 전극층 두께의 불균일성이 증가하기 때문이다.
- <30> (2) 유전체층과 니켈 전극층의 층간 박리가 증가한다. 이는 코팅된 Ni 분말의 열수축이 일어나는 온도범위가 BaTiO₃ 유전체의 열수축온도범위에 충분히 근접되지 못했기 때문인데, 그 이유는 Ni 분말이 균일하게 티타늄 산화물로 코팅되지 않고 Ni 표면의 일부가 그대로 노출되어 있기 때문이다.
- <31> 이 때문에 종래의 졸-겔 코팅법에 의하여 제조된 Ni 분말로 전극층을 형성하면 MLCC의 품질이 저하하고 불량률이 증가한다.
- <32> 따라서, 응집체를 형성하지 않고 금속 산화물로 균일하게 코팅된 Ni 분말을 제조할 수 있는 무기 분말의 코팅방법의 개발은 MLCC 품질 향상을 위하여 매우 중요하다. 또한, 이러한 응집체가 형성되지 않는 무기입자의 코팅방법은 리튬 전지의 고용량화를 달성하기 위해서도 중요하다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <33> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 코팅된 무기 분말의 응집이 발생하지 않고, 또한 코팅재가 무기 분말의 사이에서 클러스터링되어 있지 않은 무기 분말의 코팅 방법을 제공하는 것이다.
- <34> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 코팅된 무기 분말끼리 응집되지 않고, 또한 균일한 두께의 금속 산화물 코팅으로 코팅된 무기 분말을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <35> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명의 일 태양은,
- <36> (a) 알콜 용해성 금속염의 알콜 용액 및 아민 화합물의 알콜 용액을 제공하는 단계
 ; 및
- <37> (b) 무기 분말을, 물, 상기 알콜 용해성 금속염의 알콜 용액 및 상기 아민 화합물
 의 알콜 용액과 혼합하고 교반함으로써, 상기 알콜 용해성 금속염으로부터 생성된 금속
 수산화물로 상기 무기 분말의 표면을 코팅하는 단계를 포함하는 무기 분말의 코팅 방법
 을 제공한다.
- <38> 본 발명의 일 구현예에 따른 코팅방법은 상기 (b) 단계후의 상기 무기 분말을 건조
 한 후, 산화성 분위기 중에서 약 300 ~ 500℃의 온도에서 열처리하여 상기 금속 수산화
 물 코팅을 금속 산화물 코팅으로 전환시키는 단계를 더 포함한다.
- <39> 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명의 다른 태양은,
- <40> 금속 산화물 코팅으로 코팅된 무기 분말로서,
- <41> 상기 무기 분말은 자신들끼리 서로 응집되지 않는 상태로 독립적으로 존재하고, 또
 한 상기 금속 산화물 코팅은 상기 무기 분말의 표면에만 균일한 두께의 코팅으로서 존재
 할 뿐 상기 무기 분말의 사이에 클러스터링(clustering)되어 있지 않은 것을 특징으로
 하는 무기 분말을 제공한다. 한편, 본 명세서에서 무기 분말이란 금속 분말, 금속 산화
 물 분말 뿐만 아니라 기타 세라믹 분말까지 모두 포함하는 넓은 의미의 무기 분말이라는
 것이 상기되어야 한다.

<42> 이하, 본원 발명에 따른 무기 분말의 코팅 방법 및 이에 의하여 제조된 코팅된 무기 분말에 대하여 상세히 설명한다.

<43> 도 4는 본 발명의 일 태양에 따른 금속 산화물로 코팅된 무기 분말의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다. 이하, 도 4를 참조하면서 본 발명의 일 태양에 따른 무기 분말의 코팅방법 및 이에 의하여 제조된 코팅된 무기 분말에 대하여 상세히 설명한다.

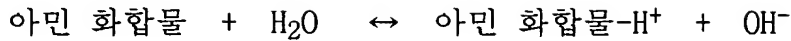
<44> (1) 무기 분말 슬러리의 제조(1)

<45> 종래의 졸-겔 코팅법에서는 무기 분말 슬러리를 제조할 때, 분산매로서 물을 이용하였으나, 본원 발명에서는 분산매로서 알콜을 사용한다. 본 발명의 일 태양에 따른 코팅 방법에 따라서 코팅되는 무기 분말은 알콜에 분산된 슬러리 상태로 사용될 수도 있고, 무기 분말 그 자체로 사용될 수도 있다. 상기 무기 분말은 특별히 한정되지 않으나, Ni, Cu, Pd, 및 Ag 분말로 이루어진 군에서 선택된 금속 분말; 또는 TiO_2 , ZrO_2 , $TiZrO_4$, Al_2O_3 , SiO_2 , Y_2O_3 , MgO , Mn_3O_4 , MnO_2 , NiO , ZnO 및 이들의 복합체 분말로 이루어진 군에서 선택된 금속 산화물 분말이 바람직하게 본원 발명의 방법에 따라 코팅될 수 있다.

<46> (2) 코팅된 무기 분말의 제조(3)

<47> 무기 분말의 알콜 슬러리(1)는 알콜 용해성 금속염의 알콜 용액, 소량의 물 및 아민 화합물의 알콜 용액과 혼합된 후 교반된다. 여기서, 시스템에 존재하는 물은 상기 알콜 용해성 금속염 수용액으로부터 유래된 것 및/또는 추가적으로 시스템에 가해진 것일 수 있다. 알콜 용해성 금속염은 하기 반응식 2에 의하여 표시되는 산-염기 반응에 의하여 생성된 수산기와 반응하여 금속 수산화물로 전환되어 침전된다.

<48> 【반응식 2】



<49> 이 금속 수산화물은 무기 분말의 표면에 침착되어 코팅(3)된다.

<50> 무기 분말, 금속염, 및 아민 화합물의 분산매 또는 용매로서 물 대신 알코올을 사용하면, 물을 용매로 사용하는 경우에 비하여 코팅분말의 표면에 생성되는 수산기의 수를 억제하여 후속의 건조공정에서 코팅된 무기 분말의 응집을 억제할 수 있다. 이러한 목적에서 본원 발명에서 사용될 수 있는 알코올 화합물은 실온에서 액상인 1가 내지 5가의 알코올 화합물 또는 그 유도체인 것이면 특별히 한정되지 않으나, 구체적인 예로서는 C1 내지 C7의 지방족 모노올 화합물, C6 내지 C9의 방향족 모노올 화합물, C4 내지 C7의 지환식 모노올 화합물(alicyclic mono-ol compounds), C3 내지 C7의 복소환식 모노올 화합물(heterocyclic mono-ol compounds), C2 내지 C7의 지방족 디올 화합물, 또는 C2 내지 C7의 지방족 트리올 화합물을 들 수 있다.

<51> 본원 발명에 있어서, 용액의 pH가 증가함에 따라 알코올 용해성 금속염으로부터 생성된 금속 수산화물은 서서히 침전된다. 침전은 원리적으로 균질 핵형성(homogeneous nucleation)과 불균질 핵형성(heterogeneous nucleation)에 의하여 일어난다. pH 증가가 급격히 이루어지는 경우 균질 핵형성이 일어나는데, 이 경우 코팅하고자 하는 무기 분말 입자의 표면에서 코팅재의 핵형성이 일어나지 않고 용액내에서 코팅재의 핵형성이 일어난다. 따라서, 코팅하고자 하는 무기 분말 입자 표면에 코팅재가 코팅되지 않고 용액 내에서 입자로 성장되어 버린다.

<52> 반면, pH 증가가 서서히 이루어지는 경우에는 불균질 핵형성이 일어나는데, 이 경우 코팅하고자 하는 무기 분말 입자의 표면에서 코팅재의 핵형성이 일어난다. 따라서, 코팅하고자 하는 무기 분말 입자 표면에 코팅이 형성되게 된다. 그런데, 본원 발명에서 아민 화합물은 상기 반응식 2에 의하여 표시되는 바와 같이 알콜 분산매/용매와 함께 소량 첨가된 물과 산-염기 반응을 통하여 수산기(OH^-)를 서서히 생성시킨다. 따라서, 용액의 pH가 서서히 증가되므로 불균질 핵형성을 통하여 코팅재가 무기 분말 입자 표면에서만 주로 핵형성이 일어나 무기 분말 입자 표면에 코팅을 형성시킬 수 있다.

<53> 본원 발명에서 사용될 수 있는 아민 화합물로서는 1차 아민(RNH_2), 2차 아민(R_2NH) 또는 3차 아민(R_3N)의 구별없이, 모노아민 화합물 또는 디아민 화합물의 구별없이, 또한 지방족 아민 화합물 또는 방향족 아민화합물의 구별없이 사용할 수 있다. 구체적인 예를 들면, 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, n-프로필아민, iso-프로필아민, n-부틸아민, sec-부틸아민, iso-부틸아민, tert-부틸아민, 시클로헥실아민, 벤질아민, α -페닐에틸아민, β -페닐에틸아민, 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 아닐린, 메틸아닐린, 디메틸아닐린, 디페닐아민, 트리페닐아민, o-톨루이딘, m-톨루이딘, p-톨루이딘, o-아니시딘, m-아니시딘, p-아니시딘, o-클로로아닐린, m-클로로아닐린, p-클로로아닐린, o-브로모아닐린, m-브로모아닐린, p-브로모아닐린, o-니트로아닐린, m-니트로아닐린, p-니트로아닐린, 2,4-트리니트로아닐린, 2,4,6-트리니트로아닐린, o-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 벤지딘, p-아미노벤조산, 또는 술파닐산(sulfanilic acid)등을 들 수 있다.

<54> 본원 발명에 사용될 수 있는 알콜 용해성 금속염으로서 Ti, Zr, Hf, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn 또는 Pb 금속의 클로라이드류, 설페이트류, 나이트레이트류, 아세테이트

류, 알콕사이드류 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 여기서, R은 탄소수 1 내지 9의 알킬기, 탄소수 1 내지 9의 알케닐기, 탄소수 1 내지 9의 할로젠화 알킬기, 탄소수 1 내지 9의 할로젠화 알케닐기를 나타낸다. 이들 알콜 용해성 금속염은 용액중에서 수산화물로 전환되어 불균질 핵형성에 의하여 무기 분말 입자의 표면에 코팅재층을 형성하게 된다. 상기 알콜 용해성 금속염으로부터 유도된 Ti, Zr, Hf, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn 또는 Pb 금속의 수산화물 또는 이들의 복합 수산화물이 무기 분말의 표면에 코팅된다.

<55> 본원 발명의 일 태양에 따른 무기 분말의 코팅방법에 있어서, 상기 알콜을 기준으로 무기 분말 0.1 내지 1.5M, 상기 알콜 용해성 금속염 0.1 내지 1.5M, 상기 아민 화합물 0.2 내지 3.0M, 물 0.05M 내지 0.3M이 혼합되어 사용되는 것이 바람직하다.

<56> 무기분말의 함량이 0.1M 미만이면 제조 코스트 상승의 문제점이 있고, 1.5M을 초과하면 입자 응집의 문제점이 있다.

<57> 알콜 용해성 금속염의 함량이 0.1M 미만이면 제조 코스트 상승의 문제점이 있고, 1.5M을 초과하면 입자응집의 문제점이 있다.

<58> 아민 화합물의 함량이 0.2M 미만이면 충분한 수산기의 공급이 어려운 문제점이 있고, 3.0M을 초과하면 아민 세척의 문제점이 있다.

<59> 물의 함량이 0.05M 미만이면 수화물의 생성속도가 너무 늦어 공정시간이 많이 소요되거나 수화를 위한 OH⁻기의 공급이 불충분한 문제점이 있고, 0.3M을 초과하면 불균일 핵생성에 의한 코팅이 되지 않고 균일핵생성에 의한 코팅이 일어나는 문제점이 있다.

<60> 상기 각 성분들이 혼합된 후의 교반시간은 약 12 내지 약 72 시간 동안 실시되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 교반시간은 24 시간 내지 48시간이다. 교반시

간이 약 12 시간 미만이면 반응이 충분히 일어나지 않는 문제점이 있고, 약 72 시간을 초과하면 공정 코스트가 증가하는 문제점이 있다.

<61> (3) 알콜 세척 공정(5)

<62> 이어서, 금속 수산화물로 코팅된 무기 분말은 알콜로 세척하여 불순물을 제거하고 금속 수산화물의 표면의 수산기를 축합반응성이 없는 알콕시기로 전환시킨다. 이때, 세척용으로 사용될 수 있는 알콜로서는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 탄소수 1 내지 5의 저급 지방족 알콜 화합물이 바람직하다.

<63> (4) 건조 공정(7)

<64> 이어서, 상기 금속 수산화물 코팅 무기 분말은 약 80 ~ 약 150℃의 오븐에서 약 1 ~ 약 5 시간 동안 건조된다. 건조온도가 약 80℃ 미만이면 반응에 사용된 용매가 모두 증발되지 않거나 또는 증발 소요 시간이 증가되는 문제점이 있고, 약 150℃를 초과하면 불필요하게 에너지가 낭비되는 문제점이 발생할 염려가 있다.

<65> (5) 열처리 공정(9)

<66> 건조가 완료되면, 최종적으로 상기 금속 수산화물로 코팅된 무기 분말은 산화성 분위기중에서 약 300 ~ 500℃의 온도에서, 바람직하게는 약 300 ~ 450℃의 온도에서, 더욱 바람직하게는 약 300 ~ 400℃에서, 약 1 ~ 약 4 시간 동안 열처리된다. 열처리 온도는 코팅되는 물질이 종류에 따라 달라질 수 있다. 이 열처리 공정에서 무기 분말 표면에 코팅된 금속 수산화물은 금속 산화물로 전환된다. 이로써, 본 발명에 따른 금속 산화물 코팅 무기 입자의 제조가 완성된다. 열처리 온도가 약 300℃ 미만이면 금속 산화물 코팅의 결정화가 일어나지 않아서 MLCC 제조 공정중의 소결공정에서 수분이 발생하거나 또는

수축율이 커지는 문제점이 발생할 염려가 있다. 열처리 온도가 약 500℃를 초과하면 열처리 효율의 증가없이 에너지 소비가 증가하는 문제점이 있다.

<67> 이하, 상기한 본원 발명의 일 태양에 따라 제조된 금속 산화물로 코팅된 무기 분말에 대하여 상세히 설명한다.

<68> 본원 발명의 일 태양에 따른 코팅된 무기 분말은,

<69> 금속 산화물 코팅으로 코팅된 무기 분말로서,

<70> 상기 무기 분말은 자신들끼리 서로 응집되지 않는 상태로 독립적으로 존재하고, 또한 상기 금속 산화물 코팅은 상기 무기 분말의 표면에만 균일한 두께의 코팅으로서 존재하고, 상기 무기 분말들의 사이에 클러스터링되어 있지 않은 것을 특징으로 한다.

<71> 본원 발명에 있어서, 상기 무기 분말은 특별히 한정되지 않지만, 금속 분말 또는 금속 산화물 분말일 수 있다. 상기 금속 분말로서는 특별히 한정되지 않지만, 구체적인 예로서는 Ni, Cu, Pd, 또는 Ag 분말 등을 들 수 있다. 상기 금속 산화물로서는 특별히 한정되지 않지만, TiO_2 , ZrO_2 , $TiZrO_4$, Al_2O_3 , SiO_2 , Y_2O_3 , MgO , Mn_3O_4 , MnO_2 , NiO , ZnO 및 이들의 복합체 분말로 이루어진 군에서 선택된 금속 산화물 분말들을 들 수 있다. 본원 발명에 있어서, 상기 금속 산화물 코팅도 특별히 한정되지 않지만, 구체적인 예로서는 Ti, Zr, Hf, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn 또는 Pb 금속의 클로라이드류, 설페이트류, 나이트레이트류, 아세테이트류, 알콕사이드류 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

<72> 본원 발명에 있어서, 상기 중심부의 무기 분말의 평균입경은 특별히 한정되지 않지만, 약 10nm ~ 100 μ m인 것이 바람직하다. 무기 분말의 평균입경이 약 10nm 미만이면 무기분말이 과도하게 응집하여 무기 분말 각각의 표면이 균일하게 코팅되지 않는 문제점이

있고, 약 100 μ m를 초과하면 무기분말의 무게가 너무 커져서 코팅시 용액내에서 침전이 발생할 염려가 있는 문제점이 있다. 상기 표면부의 금속 산화물 코팅의 두께도 특별히 한정되지 않지만, 약 0.1 ~ 500nm인 것이 바람직하다. 금속 산화물 코팅의 두께가 약 0.1 nm 미만이면 코팅층의 두께가 균일하지 않은 문제점이 있고, 상기 코팅층의 두께를 약 500nm를 초과하도록 하면 단순히 무기분말과 금속산화물과 혼합한 것과 같아져서 본 원 발명의 효과를 발휘할 수 없는 문제점이 있다.

<73> 이하, 실시예를 들어 본 발명에 따른 무기 분말의 코팅 방법을 더욱 상세히 설명하지만, 하기 실시예에 의하여 본 발명의 보호범위가 한정되는 것이 아님은 물론이다. 이하의 실시예 및 비교예는 모두 Ni 분말 표면에 TiO₂를 코팅하는 방법에 관한 것이다.

<74> 실시예 1

<75> Ti의 알코올 용액을 제조하기 위하여, 5.41M TiCl₄ 수용액을 부탄올에 투입하여 0.1M TiCl₄ 알코올 용액 108ml를 제조하였다. 그리고 침전제로 사용되는 아민 용액을 제조하기 위하여, 디에틸아민을 부탄올에 투입하여 0.2M 디에틸아민 부탄올 용액 576.2ml를 제조하였다.

<76> 상기 0.2M 디에틸아민 부탄올 용액에 평균입경 350 nm의 Ni 분말 6.857g을 투입하고 교반하여 Ni 분말을 분산시킨 후, 다시 상기 0.1M TiCl₄ 부탄올 용액을 투입하였다. 투입 후, 코팅 반응이 진행되는 동안 약 24시간 동안 교반을 계속하였다.

<77> 코팅 반응이 종료된 후, Ni 분말을 에탄올을 이용하여 세척하고, 약 60℃ 오븐에서 약 24시간 동안 건조하였다. 건조 후의 코팅된 Ni 분말의 코팅 상태 및 응집상태를 관찰하기 위하여 SEM 분석을 행하였다. 그 결과, 코팅된 Ni 분말은 입자간의 응집없이 각 분

말이 독립된 상태로 존재하고 있었으며, 티타늄 수산화물은 Ni 분말의 표면에만 존재하고 Ni 분말 표면 이외에 독립적으로 존재하고 있지 않는 것을 알 수 있었다.

<78> 도 5는 본 실시예에서 제조된 Ni 분말의 중량을 기준으로 약 19중량%의 티타늄 수산화물(titanium hydroxide)로 코팅된 Ni 분말의 SEM 사진이다. 도 5를 참조하면, 코팅된 Ni 분말들은 자신들끼리 서로 응집되지 않은 상태로 독립적으로 존재하고, 또한 상기 티타늄 수산화물 코팅은 상기 Ni 분말의 표면에만 균일한 두께의 코팅으로서 존재할 뿐 상기 Ni 분말의 사이에 클러스터링(clustering)되어 있지 않음을 잘 보여 주고 있다.

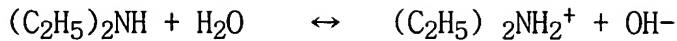
<79> 상기 건조된 Ni 분말을 공기중에서 약 300℃에서 열처리하여, Ni 분말 표면에 코팅되어 있는 티타늄 수산화물(titanium hydroxide)을 결정질의 TiO_2 로 변환시켰다.

<80> 도 6은 상기 약 19중량%의 티타늄 수산화물로 코팅된 Ni 분말을 공기중에서 약 300℃에서 열처리함으로써 얻은 TiO_2 로 코팅된 Ni 분말의 SEM 사진이다. 도 6을 참조하면, 코팅된 Ni 분말들은 자신들끼리 서로 응집되지 않은 상태로 독립적으로 존재하고, 또한 상기 TiO_2 코팅은 상기 Ni 분말의 표면에만 균일한 두께의 코팅으로서 존재할 뿐 상기 Ni 분말의 사이에 클러스터링되어 있지 않음을 잘 보여 주고 있다.

<81> 실시예 2

<82> 0.2M 디에틸아민의 부탄올 용액 576.2ml에 평균입경 350 nm의 Ni 분말 6.857g을 투입하고 교반하여 Ni 분말을 분산시킨 후, 다시 여기에 0.1M $TiCl_4$ 부탄올 용액 108ml을 투입하였다. 이 후, 하기의 반응식 3에 따라 디에틸아민과 반응하여 수산기를 생성시키기 위하여 물 1.4g을 더 가하였다.

<83> 【반응식 3】



<84> 이후의 공정은 실시예 1의 경우와 동일하였다. SEM 사진 분석 결과, 코팅된 Ni 분말은 입자간의 응집없이 각 Ni 분말이 독립된 상태로 존재하고 있었다. 또한, 약 300℃에서의 열처리에 의하여 생성된 결정질의 TiO₂는 Ni 분말의 표면에만 존재하고, Ni 분말 표면 이외에는 독립적으로 존재하고 있지 않는 것을 알 수 있었다.

<85> 실시예 3

<86> 디에틸아민의 부탄올 용액의 농도를 0.4M으로, TiCl₄ 부탄올 용액의 농도를 0.2M으로 변경시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 TiO₂로 코팅된 Ni 분말을 제조하였다.

<87> SEM 사진 분석 결과, 코팅된 Ni 분말은 입자간의 응집없이 각 Ni 분말이 독립된 상태로 존재하고 있었다. 또한, 약 300℃에서의 열처리에 의하여 생성된 결정질의 TiO₂는 Ni 분말의 표면에만 존재하고, Ni 분말 표면 이외에는 독립적으로 존재하고 있지 않음을 알 수 있었다.

<88> 실시예 4

<89> 디에틸아민의 부탄올 용액의 농도를 0.8M으로, TiCl₄ 부탄올 용액의 농도를 0.4M로 변경시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 TiO₂로 코팅된 Ni 분말을 제조하였다.

<90> SEM 사진 분석 결과, 코팅된 Ni 분말은 입자간의 응집없이 각 Ni 분말이 독립된 상태로 존재하고 있었다. 또한, 약 300℃에서의 열처리에 의하여 생성된 결정질의 TiO₂는

Ni 분말의 표면에만 존재하고, Ni 분말 표면 이외에는 독립적으로 존재하고 있지 않음을 알 수 있었다.

<91> 실시예 5

<92> 침전제로서 디에틸아민 대신 사이클로헥실아민을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 TiO_2 로 코팅된 Ni 분말을 제조하였다.

<93> SEM 사진 분석 결과, 코팅된 Ni 분말은 입자간의 응집없이 각 Ni 분말이 독립된 상태로 존재하고 있었다. 또한, 약 300°C 에서의 열처리에 의하여 생성된 결정질의 TiO_2 는 Ni 분말의 표면에만 존재하고, Ni 분말 표면 이외에는 독립적으로 존재하고 있지 않음을 알 수 있었다.

<94> 실시예 6

<95> 침전제로서 디에틸아민 대신 프로필아민을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 TiO_2 로 코팅된 Ni 분말을 제조하였다.

<96> SEM 사진 분석 결과, 코팅된 Ni 분말은 입자간의 응집없이 각 Ni 분말이 독립된 상태로 존재하고 있었다. 또한, 약 300°C 에서의 열처리에 의하여 생성된 결정질의 TiO_2 는 Ni 분말의 표면에만 존재하고, Ni 분말 표면 이외에는 독립적으로 존재하고 있지 않음을 알 수 있었다.

<97> 실시예 7

<98> 침전제로서 디에틸아민 대신 부틸아민을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 TiO_2 로 코팅된 Ni 분말을 제조하였다.

<99> SEM 사진 분석 결과, 코팅된 Ni 분말은 입자간의 응집없이 각 Ni 분말이 독립된 상태로 존재하고 있었다. 또한, 약 300℃에서의 열처리에 의하여 생성된 결정질의 TiO_2 는 Ni 분말의 표면에만 존재하고, Ni 분말 표면 이외에는 독립적으로 존재하고 있지 않음을 알 수 있었다.

<100> 실시예 8

<101> 용매로서 부탄올 대신 프로판올을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 TiO_2 로 코팅된 Ni 분말을 제조하였다.

<102> SEM 사진 분석 결과, 코팅된 Ni 분말은 입자간의 응집없이 각 Ni 분말이 독립된 상태로 존재하고 있었다. 또한, 약 300℃에서의 열처리에 의하여 생성된 결정질의 TiO_2 는 Ni 분말의 표면에만 존재하고, Ni 분말 표면 이외에는 독립적으로 존재하고 있지 않음을 알 수 있었다.

<103> 실시예 9

<104> 용매로서 부탄올 대신 에탄올을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 TiO_2 로 코팅된 Ni 분말을 제조하였다.

<105> SEM 사진 분석 결과, 코팅된 Ni 분말은 입자간의 응집없이 각 Ni 분말이 독립된 상태로 존재하고 있었다. 또한, 약 300℃에서의 열처리에 의하여 생성된 결정질의 TiO_2 는 Ni 분말의 표면에만 존재하고, Ni 분말 표면 이외에는 독립적으로 존재하고 있지 않음을 알 수 있었다.

<106> 실시예 10

- <107> 용매로서 부탄올 대신 메탄올을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 TiO_2 로 코팅된 Ni 분말을 제조하였다.
- <108> SEM 사진 분석 결과, 코팅된 Ni 분말은 입자간의 응집없이 각 Ni 분말이 독립된 상태로 존재하고 있었다. 또한, 약 300°C 에서의 열처리에 의하여 생성된 결정질의 TiO_2 는 Ni 분말의 표면에만 존재하고, Ni 분말 표면 이외에는 독립적으로 존재하고 있지 않음을 알 수 있었다.
- <109> 비교예 1
- <110> Ti의 수용액을 제조하기 위하여, 5.41M TiCl_4 수용액을 희석하여 0.1M TiCl_4 수용액 108ml을 제조하였다. 그리고 침전제로 29 중량% 암모니아 수용액을 준비하였다.
- <111> 물 576.2ml에 평균입경 약 350 nm의 Ni 분말 6.857g을 투입하고 교반하여 Ni 분말을 분산시킨 후, 교반을 행하면서 뷰렛을 이용하여 0.1M TiCl_4 수용액 108ml를 투입하였다. 0.1M TiCl_4 수용액을 투입할 때, pH를 약 10으로 유지시키기 위하여 29 중량% 암모니아 수용액도 뷰렛을 이용하여 상기 Ni 분말의 분산액에 투입하였다.
- <112> 투입이 종료된 후, 약 1시간 동안 교반을 계속하여 Ni 분말의 표면에 티타늄 수산화물을 코팅하였다. 얻어진 코팅 분말을 에탄올을 이용하여 세척한 후, 약 60°C 오븐에서 약 24시간 동안 건조하였다.
- <113> 건조 후의 코팅된 Ni 분말의 코팅 상태 및 응집상태를 관찰하기 위하여 SEM 분석을 행하였다. 그 결과, 코팅된 Ni 분말은 입자가 각각 독립된 상태로 존재하지 않고 응집되어 있고, 티타늄 수산화물은 Ni 분말의 표면에만 존재하는 것이 아니라 Ni 분말 표면 이외에 입자상으로도 존재함을 알 수 있었다.

<114> 상기 건조된 Ni 분말을 공기중에서 약 300℃에서 열처리하여, Ni 분말 표면에 코팅되어 있는 티타늄 수산화물(titanium hydroxide)을 결정질의 TiO_2 로 변환시켰다. 도 3은 본 비교예에서 제조된, Ni 분말의 중량을 기준으로 약 19중량%의 티타늄 수산화물(titanium hydroxide)로 코팅된 Ni 분말의 SEM 사진이다. 도 3을 참조하면, 코팅된 Ni 분말들의 일부는 자신들끼리 서로 응집되어 있고, 또한 상기 티타늄 수산화물 코팅은 상기 Ni 분말의 표면에만 균일한 두께의 코팅으로서 존재할 뿐 상기 Ni 분말의 사이에 클러스터링(clustering)되어 있지 않음을 잘 보여 주고 있다.

【발명의 효과】

<115> 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 무기 분말의 코팅방법에 의하여 제조된 금속 산화물 코팅 무기 분말은 자신들끼리 서로 응집되지 않는 상태로 독립적으로 존재하고, 또한 상기 금속 산화물 코팅은 상기 무기 분말의 표면에만 균일한 두께의 코팅으로서 존재할 뿐 상기 무기 분말의 사이에 클러스터링(clustering)되어 있지 않는다. 그러므로, 본 발명의 코팅방법에 의하여 제조된 금속 산화물 코팅 무기 분말을 이용하여 MLCC의 전극층을 형성하면, 전극층의 표면 조도가 감소하고, 유전체층과의 열수축온도가 근접한다. 따라서, 전극 끊어짐 현상 및 전극층과 유전체층사이의 박리를 최소화할 수 있으므로, MLCC의 품질 및 수율이 향상될 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

(a) 알콜 용해성 금속염의 알콜 용액 및 아민 화합물의 알콜 용액을 제공하는 단계; 및

(b) 무기 분말을, 물, 상기 알콜 용해성 금속염의 알콜 용액 및 상기 아민 화합물의 알콜 용액과 혼합하고 교반함으로써, 상기 알콜 용해성 금속염으로부터 생성된 금속 수산화물로 상기 무기 분말의 표면을 코팅하는 단계를 포함하는 무기 분말의 코팅 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계후, 상기 무기 분말을 건조한 후, 산화성 분위기 중에서 약 300 내지 약 500℃의 온도에서 열처리하여 상기 금속 수산화물 코팅을 금속 산화물 코팅으로 전환시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 방법.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 (b) 단계후의 건조 단계와 상기 열처리 단계의 사이에 상기 금속 수산화물로 코팅된 무기 분말을 탄소수 1 내지 4의 저급 지방족 알콜로 세척하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 알콜을 기준으로 무기 분말 0.1 내지 1.5M, 상기 알콜 용해성 금속염 0.1 내지 1.5M, 상기 아민 화합물 0.2 내지 3.0M, 물 0.05M 내지 0.3M의 농도로 혼합된 후, 약 12 시간 내지 약 72 시간 동안 교반되는 것을 특징으로 하는 코팅 방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 무기 분말은 알콜에 분산된 슬러리 상태 또는 상기 무기 분말 단독으로 혼합되는 것을 특징으로 하는 코팅 방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 알콜은 실온에서 액상인 1가 내지 5가의 알콜 화합물 또는 그 유도체인 것을 특징으로 하는 코팅 방법.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 알콜은 C1 내지 C7의 지방족 모노올 화합물, C6 내지 C9의 방향족 모노올 화합물, C4 내지 C7의 지환식 모노올 화합물(alicyclic mono-ol compounds), C3 내지 C7의 복소환식 모노올 화합물(heterocyclic mono-ol compounds), C2 내지 C7의 지방족 디올 화합물, 또는 C2 내지 C7의 지방족 트리올 화합물인 것을 특징으로 하는 코팅 방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 무기 분말은 Ni, Cu, Pd, 및 Ag 분말로 이루어진 군에서 선택된 금속 분말인 것을 특징으로 하는 코팅 방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 무기 분말은 TiO_2 , ZrO_2 , TiZrO_4 , Al_2O_3 , SiO_2 , Y_2O_3 , MgO , Mn_3O_4 , MnO_2 , NiO , ZnO 분말 및 이들의 복합체 분말로 이루어진 군에서 선택된 금속 산화물 분말인 것을 특징으로 하는 코팅 방법.



【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 아민 화합물은 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, n-프로필아민, iso-프로필아민, n-부틸아민, sec-부틸아민, iso-부틸아민, tert-부틸아민, 시클로헥실아민, 벤질아민, α -페닐에틸아민, β -페닐에틸아민, 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 아닐린, 메틸아닐린, 디메틸아닐린, 디페닐아민, 트리페닐아민, o-톨루이딘, m-톨루이딘, p-톨루이딘, o-아니시딘, m-아니시딘, p-아니시딘, o-클로로아닐린, m-클로로아닐린, p-클로로아닐린, o-브로모아닐린, m-브로모아닐린, p-브로모아닐린, o-니트로아닐린, m-니트로아닐린, p-니트로아닐린, 2,4-트리니트로아닐린, 2,4,6-트리니트로아닐린, o-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 벤지딘, p-아미노벤조산 및 술파닐산(sulfanilic acid)로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 코팅 방법.

【청구항 11】

제1항에 있어서, 상기 알콜 용해성 금속염은 Ti, Zr, Hf, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn 또는 Pb 금속의 클로라이드류, 설페이트류, 나이트레이트류, 아세테이트류, 알콕사이드류 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 코팅 방법.

【청구항 12】

제2항에 있어서, 상기 금속 수산화물은 Ti, Zr, Hf, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn 또는 Pb 금속의 수산화물 또는 이들의 복합 수산화물인 것을 특징으로 하는 코팅 방법.

【청구항 13】

청구항 제1항 내지 제12항 중 적어도 어느 한 항에 기재된 방법에 의하여 표면에 금속 산화물 코팅으로 코팅된 무기 분말.

【청구항 14】

금속 산화물로 코팅된 무기 분말로서,

상기 무기 분말은 자신들끼리 서로 응집되지 않는 상태로 독립적으로 존재하고, 또한 상기 금속 산화물 코팅은 상기 무기 분말의 표면에만 균일한 두께의 코팅으로서 존재할 뿐 상기 무기 분말들 사이에 클러스터링(clustering)되어 있지 않은 것을 특징으로 하는 무기 분말.

【청구항 15】

제14항에 있어서, 상기 무기 분말은 Ni, Cu, Pd, 및 Ag 분말로 이루어진 군에서 선택된 금속 분말인 것을 특징으로하는 무기 분말.

【청구항 16】

제14항에 있어서, 상기 무기 분말은 TiO_2 , ZrO_2 , TiZrO_4 , Al_2O_3 , SiO_2 , Y_2O_3 , MgO , Mn_3O_4 , MnO_2 , NiO , ZnO 분말 및 이들의 복합체 분말로 이루어진 군에서 선택된 금속 산화물 분말인 것을 특징으로하는 무기 분말.

【청구항 17】

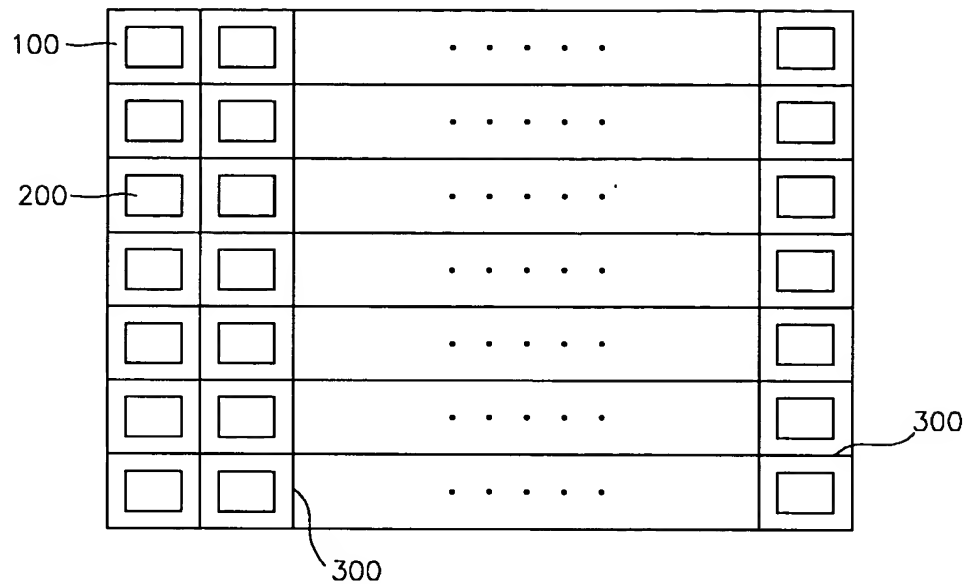
제14항에 있어서, 상기 금속 산화물 코팅은 TiO_2 , MgO , SiO_2 , BaTiO_3 , 또는 희토류 산화물로 이루어진 것을 특징으로 하는 무기 분말.

【청구항 18】

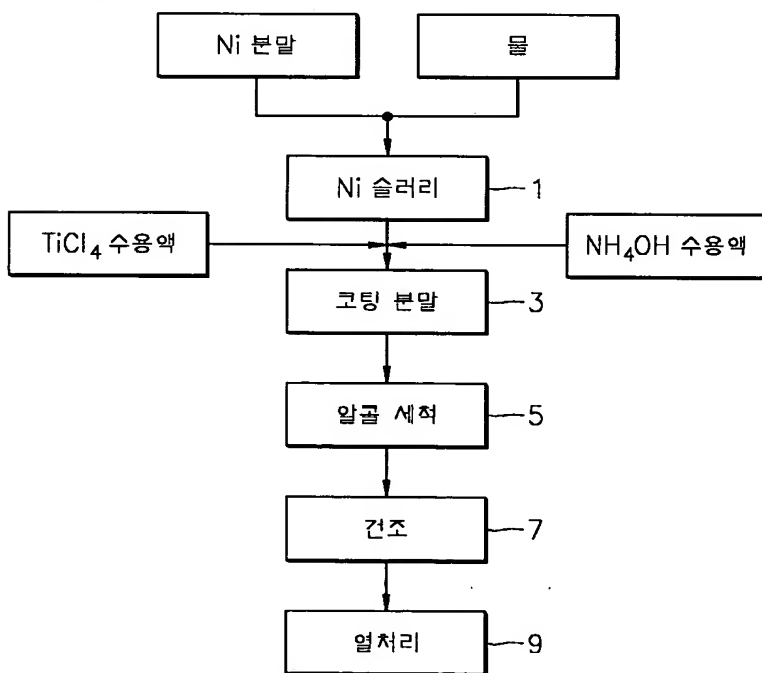
제14항에 있어서, 상기 무기 분말의 평균입경은 약 10 nm ~ 100 μ m이고, 상기 금속 산화물 코팅의 두께는 약 0.1 ~ 500 nm인 것을 특징으로 하는 무기 분말.

【도면】

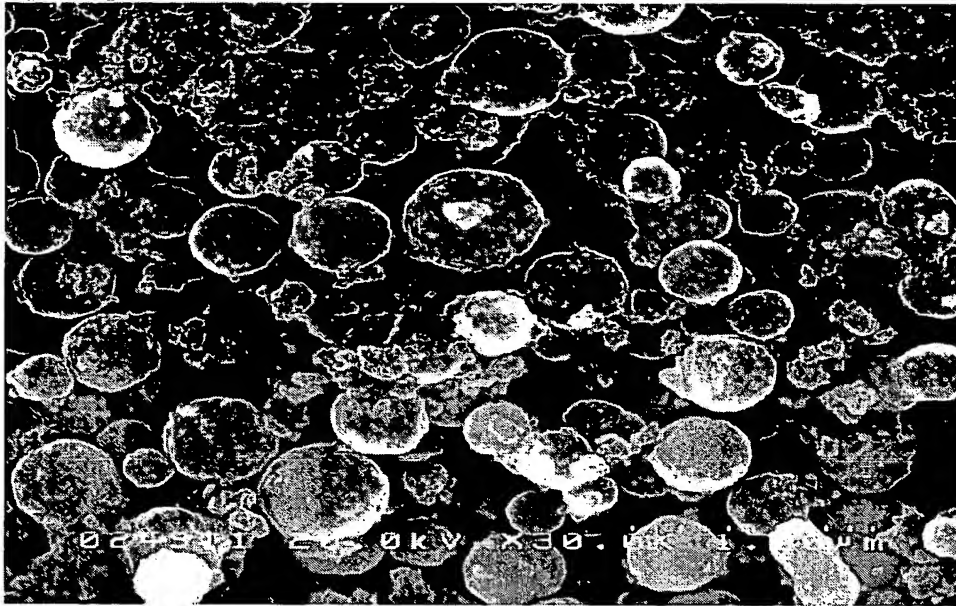
【도 1】



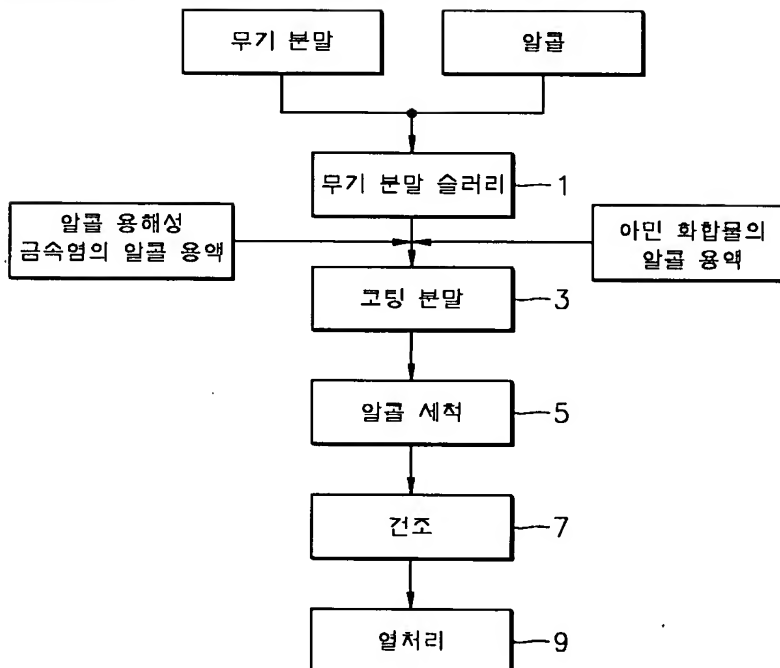
【도 2】



【도 3】



【도 4】



【도 5】



【도 6】

